

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年8月19日 (19.08.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/069399 A1

(51) 国際特許分類⁷: B01J 3/06, 31/26, 37/02, C04B 35/58

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/001058

(22) 国際出願日: 2004年2月3日 (03.02.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-026063 2003年2月3日 (03.02.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO K.K.) [JP/JP]; 〒105-8518 東京都港区芝大門一丁目1番9号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大坪 裕彦 (OHT-SUBO, Hirohiko) [JP/JP]; 〒105-8518 東京都港区芝大門一丁目1番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 井原 栄治 (IHARA, Eiji) [JP/JP]; 〒399-6461 長野県塩尻市大字宗賀1番地 昭和電工株式会社 塩尻生産・技術統括部内 Nagano (JP). 辻 勝行 (TSUJI, Katsuyuki) [JP/JP]; 〒399-6461 長野県塩尻市大字宗賀1番地 昭和電工株式会社 塩尻生産・技術統括部内 Nagano (JP).

(74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒104-8453 東京都中央区八重洲2丁目3番1号 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CUBIC BORON NITRIDE, CATALYST FOR SYNTHESIZING CUBIC BORON NITRIDE, AND PROCESS FOR PRODUCING CUBIC BORON NITRIDE

(54) 発明の名称: 立方晶窒化ホウ素、および立方晶窒化ホウ素の合成触媒、並びに立方晶窒化ホウ素の製造方法

(57) Abstract: Cubic boron nitride (CBN) is produced with a CBN synthesis catalyst which comprises a CBN synthesis catalyst ingredient and an organic substance with which the surface of the catalyst ingredient has been coated. The amount of the organic substance is preferably 0.01 to 50 parts by weight per 100 parts by weight of the CBN synthesis catalyst ingredient. The organic substance preferably is stearic acid and/or lauric acid. By the use of such CBN synthesis catalyst, CBN which has a sharp shape with a well developed (111) plane and which is reduced in catalyst ingredient inclusion therein can be produced at a high conversion (in high yield) through simple steps and operations with satisfactory productivity.

(57) 要約: 立方晶窒化ホウ素(CBN)を製造する際に、CBN合成触媒成分の表面が、有機物で被覆されているCBN合成触媒を使用する。有機物の質量は、CBN合成触媒成分100質量部に対して、0.01~50質量部が好ましく、また有機物としては、ステアリン酸および/またはラウリン酸が好ましい。このようなCBN合成触媒を使用することにより、高変換率(高収量)で、(111)面が良く発達したシャープな形状であり、触媒成分の取り込みが少ないCBNを、簡便な工程および作業で生産性良く製造できる。

立方晶窒化ホウ素、および立方晶窒化ホウ素の合成触媒、
並びに立方晶窒化ホウ素の製造方法

技術分野

本発明は、砥石等に用いられる立方晶窒化ホウ素（以下、CBNという）、および六方晶窒化ホウ素（以下、HBNという）からCBNを製造する際に用いられるCBN合成触媒（溶媒ともいう）、ならびにCBN合成触媒を用いたCBNの製造方法に関する。

背景技術

CBNは、ダイヤモンドに次ぐ硬さとそれを凌ぐ化学的安定性を持ち、研削・研磨・切削材用の砥粒としての需要が増大している。立方晶窒化ホウ素の製造方法は種々提案されているが、この中で最も良く知られ、工業的にも広く利用されているのは、HBNをCBN合成触媒の存在下で、約4～6 GPa、約1400～1600℃程度の立方晶窒化ホウ素の熱力学的安定領域内に保持し、六方晶窒化ホウ素を立方晶窒化ホウ素に変換する方法である（例えば特許文献1～7）。この際に使用されるCBN合成触媒としては、アルカリ金属やアルカリ土類金属およびこれらの窒化物やホウ窒化物、その他の化合物などが知られており、これらが単独で、または二種類以上組み合わせて用いられる。これらのCBN合成触媒は、原料のHBNと混合して用いられる場合が多く、通常、粉体、塊状など、HBNと混合し易い形態で用いられる。

これらのCBN合成触媒は、酸素や水等との反応性が高いため、酸化物や水酸化物、更には炭酸塩等の物質に変質しやすい。その結果、触媒としての機能が低下してしまい、生成するCBNの特性や収率の低下等の悪影響を及ぼすことが知られている。その為、これらCBN合成触媒を取り扱う場合には、水分、酸素、二酸化炭素等との接触により、CBN合成触媒が変質、劣化しないように、乾燥窒素ガス等を流したグローブボックス内などで、細心の注意のもとで取り扱われ

る。

また、CBN合成中に原料中の酸素や水分によって触媒の劣化が進行すること
も知られており、例えば原料HBN中の酸素源（主として酸化ホウ素等の酸化物
）を取り除くことによって触媒の劣化を抑制する方法が開示されている（例えば
特許文献8～13）。これらの文献では、合成中に原料HBN中の酸化ホウ素等
の酸素源を取り除くため、原料中に炭素源を混合して使用方法や、合成前の
原料HBNの還元処理、炭素源を添加した原料HBNの加熱処理等によって、酸
素源を取り除く方法も開示されている。

これらの方法によって、原料HBN中の酸素源が減少することで触媒の劣化が
抑制され、CBNの特性や収率が向上してきた。

- | | |
|--------|------------------|
| 特許文献1 | 特開昭58-84106号公報 |
| 特許文献2 | 米国特許第2947617号明細書 |
| 特許文献3 | 特開昭59-57905号公報 |
| 特許文献4 | 特開昭59-73410号公報 |
| 特許文献5 | 特開昭59-73411号公報 |
| 特許文献6 | 特開昭59-18105号公報 |
| 特許文献7 | 特開2002-284511号公報 |
| 特許文献8 | 特開平2-35931号公報 |
| 特許文献9 | 特開平2-36293号公報 |
| 特許文献10 | 特開平2-233510号公報 |
| 特許文献11 | 特開平2-115034号公報 |
| 特許文献12 | 特開昭59-217608号公報 |
| 特許文献13 | 特開平1-168329号公報 |
| 特許文献14 | 特開昭58-120505号公報 |
| 特許文献15 | 特開昭48-55900号公報 |
| 特許文献16 | 特開平3-80929号公報 |
| 特許文献17 | 特開平5-146664号公報 |

これら開示されている方法では、炭素源添加の効果で原料HBN中に含まれ
る酸化ホウ素等のCBN成長阻害物質が除去されるため、結晶面の発達が阻害さ

れにくくなり、シャープエッジを有する結晶や大型の結晶が得やすい、CBN核が発生しやすい、合成条件が低下する、等の効果があると記述されている。即ちここで用いられている炭素源は、原料HBN中の不純物を取り除く効果があると考えられ、CBNの特性と収率を向上させる効果があると考えられる。

しかしながら、原料HBN中の不純物除去だけではCBNの強度の向上が不十分であり、また加熱による強度低下も大きいままである。これはCBN合成時にCBN中に取り込まれる触媒成分の影響と考えられる。また、添加した炭素源がCBN中に取り込まれ（例えば特許文献14～17）CBNが破碎しやすくなる傾向があることも報告されている。

そのため、これらのCBNを砥石に用いた場合、高負荷研削等の厳しい加工条件の用途では、CBNが摩滅・磨耗や破碎しやすく、強度や耐熱強度の高いCBNが待ち望まれていた。勿論、従来の炭素源を添加しないCBN合成触媒を用いた場合には、炭素源の取り込みによるCBN結晶の強度低下は認められないものの、原料HBN中のCBN成長阻害物質を除去する効果が無いため、成長阻害やCBN中への不純物の取り込み等の影響で、CBNの特性や収率の向上は望めない。

発明の開示

本発明者らは、CBN合成原料中に炭素源を添加した場合、CBN特性や収率の向上は認められるものの、高負荷研削等の厳しい加工条件の用途向けにはまだ不十分であるという問題を解決すべく鋭意検討した。その結果、本発明者らは、原料中の不純物のうち、CBN合成触媒中の不純物（触媒劣化成分）を低減または除去することで、CBNの強度向上と加熱時の強度低下抑制が可能であることを見出し、本発明を完成させた。

本発明の方法によれば、CBN合成触媒の劣化成分を低減または抑制することでCBNの強度が向上することから、使用する有機物は、従来の方法の場合と異なり、CBN中に炭素として取り込まれ難くなっているものと考えられる。また、CBNの加熱後の強度低下が抑制されることから、CBN中に取り込まれる触媒成分が減少していると考えられる。

すなわち本発明は、

- (1) 立方晶窒化ホウ素 1 mol に含まれる立方晶窒化ホウ素合成触媒成分が 7.5×10^{-4} mol 以下である立方晶窒化ホウ素、
- (2) 立方晶窒化ホウ素に含まれる立方晶窒化ホウ素合成触媒成分が、アルカリ金属、アルカリ土類金属のうち少なくとも 1 種類以上を含む (1) に記載の立方晶窒化ホウ素、
- (3) 立方晶窒化ホウ素に含まれる立方晶窒化ホウ素合成触媒成分が、リチウム、カルシウム、マグネシウム、バリウムのうち少なくとも 1 種類以上を含む (1) または (2) の何れかに記載の立方晶窒化ホウ素、
- (4) 立方晶窒化ホウ素に含まれる立方晶窒化ホウ素合成触媒成分が、リチウムまたはカルシウムを含む (1) に記載の立方晶窒化ホウ素、
- (5) 立方晶窒化ホウ素 1 mol に含まれる立方晶窒化ホウ素合成触媒成分が 5.0×10^{-4} mol 以下である (1) から (4) の何れか 1 つに記載の立方晶窒化ホウ素、
- (6) 立方晶窒化ホウ素 1 mol に含まれる立方晶窒化ホウ素合成触媒成分が 2.5×10^{-4} mol 以下である (5) に記載の立方晶窒化ホウ素、
- (7) 大気中 1100℃ で 1 時間加熱したときのタフネス値の低下が 10% 以下である (1) から (6) の何れか 1 つに記載の立方晶窒化ホウ素、
- (8) 有機物層が表面に形成された立方晶窒化ホウ素合成用触媒、
- (9) 有機物層中の有機物と立方晶窒化ホウ素合成用触媒との化学結合を有する (8) に記載の立方晶窒化ホウ素合成用触媒、
- (10) 立方晶窒化ホウ素合成用触媒が、アルカリ金属、アルカリ土類金属、それらの窒化物、それらのホウ窒化物、それらの複合ホウ窒化物からなる群より選択された少なくとも 1 種類以上を含む (8) または (9) に記載の立方晶窒化ホウ素合成用触媒、
- (11) 立方晶窒化ホウ素合成用触媒が、窒化物又はホウ窒化物である (10) に記載の立方晶窒化ホウ素合成用触媒、
- (12) 立方晶窒化ホウ素合成用触媒が、窒化リチウム、ホウ窒化リチウム、窒化カルシウム、ホウ窒化カルシウム、窒化バリウム、ホウ窒化バリウム、ホウ窒

化リチウムカルシウム、ホウ窒化リチウムバリウムからなる群より選ばれた少なくとも1種類を含む(11)に記載の立方晶窒化ホウ素合成用触媒、

(13) 立方晶窒化ホウ素合成用触媒が、ホウ窒化リチウムカルシウムまたはホウ窒化リチウムバリウムのうち少なくとも1種類を含む(12)に記載の立方晶窒化ホウ素合成用触媒、

(14) 立方晶窒化ホウ素合成用触媒がホウ窒化リチウムバリウムである(13)に記載の立方晶窒化ホウ素合成用触媒、

(15) 有機物層の有機物が、炭化水素、アルコール、エーテル、アミン、アルデヒド、ケトン、カルボン酸、エステル、アミドからなる群より選ばれた少なくとも1種類以上である(8)から(14)の何れか1つに立方晶窒化ホウ素合成用触媒、

(16) 有機物層の有機物が、炭化水素、アミン、アミドからなる群より選択された少なくとも1種類以上である(8)から(15)の何れか1つに記載の立方晶窒化ホウ素合成用触媒、

(17) 有機物層の有機物が、アミンである(16)に記載の立方晶窒化ホウ素合成用触媒、

(18) 有機物層の有機物が、オクタデシルアミンである(17)に記載の立方晶窒化ホウ素合成用触媒、

(19) 有機物層の有機物が、アルコール、エーテル、アルデヒド、ケトン、カルボン酸、エステルからなる群より選択された少なくとも1種類以上である(8)から(15)の何れか1つに記載の立方晶窒化ホウ素合成用触媒、

(20) 有機物層の有機物の炭素数が8以上である(19)に記載の立方晶窒化ホウ素合成用触媒、

(21) 有機物層の有機物が、デカン酸またはオクタデカン酸である(20)に記載の立方晶窒化ホウ素合成用触媒、

(22) 有機物層の有機物が、分子中に酸素を含まない化合物である(8)から(15)の何れか1つに記載の立方晶窒化ホウ素合成用触媒、

(23) (8)から(22)の何れか1つに記載の立方晶窒化ホウ素合成用触媒を用いて合成される立方晶窒化ホウ素、

(24) (8) から (22) の何れか 1 つに記載の立方晶窒化ホウ素合成用触媒を用いて立方晶窒化ホウ素を合成する立方晶窒化ホウ素の製造方法、

(25) (1) から (7) 及び (23) の何れか 1 つに記載の立方晶窒化ホウ素を用いた研削砥石、

(26) 研削砥石の結合材がガラス質のビトリファイドボンドである (25) に記載の研削砥石、である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の CBN は、従来の方法で合成された CBN より CBN 合成触媒成分の取り込み量が少ない結晶である。即ち、これらの成分が CBN 結晶中に取り込まれていることに起因すると考えられる結晶欠陥や、加熱時の結晶劣化の低下が少ないため、CBN の強度が大きく、加熱時の強度低下が小さくなるものと考えられる。

CBN の合成方法には触媒を用いる方法と用いない方法がある。触媒を用いない方法で合成された CBN は、一般に多結晶や微細結晶組織の CBN となり、これらは合成時に触媒を使用しないため触媒成分の取り込みは基本的に無い。しかし、結晶組織が微細なために加熱時に酸化し易く、強度は高いが加熱による強度低下が大きい。そのため本発明の CBN は、触媒を用いて合成される実質的に単結晶からなる CBN であり、触媒を用いないで合成される多結晶や微細結晶組織の CBN は含まない。

CBN 合成触媒成分の CBN 結晶中への取り込み量として好ましい量は、触媒成分のうちアルカリ金属、アルカリ土類金属等の金属元素が、BN 分子 1 mol に対して、 7.5×10^{-4} mol 以下、好ましくは 5.0×10^{-4} mol 以下、より好ましくは 2.5×10^{-4} mol 以下である。BN 分子 1 mol に対して、 7.5×10^{-4} mol 以上取り込まれると、欠陥の生成などによると考えられる強度低下が顕著になる。また、研削加工などで CBN の温度が上昇した場合を考えると、加熱によって CBN 中に取り込まれた触媒成分が CBN と反応して結晶の劣化が起こり、CBN 強度の低下は大きくなる。

本発明のCBN合成触媒は、酸化物や水酸化物、炭酸塩等の触媒劣化成分の少ない、または、触媒劣化成分を含まない触媒である。更に詳しく述べると、本発明のCBN合成触媒は、触媒粒子表面に炭素及び水素を主たる成分とする有機物を反応させ、触媒粒子表面に有機物層を形成させたものである。

CBN合成触媒成分としては、HBNをCBNに変換可能な触媒を使用でき、具体例を示すと、アルカリ金属（Liなど）およびこれらの窒化物（ Li_3N など）やホウ窒化物（ Li_3BN_2 など）、アルカリ土類金属（Ca, Mg, Sr, Baなど）およびこれらの窒化物（ Ca_3N_2 , Mg_3N_2 , Sr_3N_2 , Ba_3N_2 など）やホウ窒化物（ $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$, $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{N}_4$, $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{N}_4$, $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{N}_4$ など）、アルカリ金属とアルカリ土類金属の複合ホウ窒化物（ LiCaBN_2 , LiBaBN_2 など）などが挙げられ、これらが単独で、または二種類以上組み合わせて用いられる。

CBN合成触媒成分の形状としては特に制限はないが、 $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒径（150メッシュ以下）の粉末状であることが好ましい。CBN合成触媒成分の粒度が大きすぎると、高温高圧下でCBNを合成する際にHBNとの反応性が低下する可能性があるためである。

CBN合成触媒は、触媒表面に劣化成分を生成し難いように、例えば酸素濃度100ppm以下、露点 -60 度以下に管理された窒素ガスのような不活性ガスのグローブボックス中などで取り扱うのが好ましい。

触媒成分表面の有機物層を形成する有機物は、触媒表面との反応性を考えると液体状態または気体状態で触媒と接触させ、有機物層を形成させることが好ましい。常温で固体状態の有機物で有機物層を形成したい場合は、触媒との混合等によって機械的に接触させても良いが、混合時に有機物の融点以上に加熱することによって有機物層を形成させることがより好ましい。

CBN合成触媒の劣化成分は、主として触媒粒子の表面に存在すると考えられ、主に触媒の粉碎や原料HBNとの混合など取り扱い中の劣化と、原料HBNが触媒成分に溶解しCBNとして析出する際にHBNと共に溶け込む酸化ホウ素などの酸素不純物や、合成原料中の水分等による合成中の劣化で生成すると考えられる。

そのため、触媒劣化成分の低減または除去には、合成前の取り扱い時に触媒劣化成分を低減または除去すると共に、合成中の触媒劣化成分の生成を抑制する必要がある。

触媒成分の劣化が進行すると、合成時にC B N成長を阻害すると共に、C B N結晶中に触媒成分と共に取り込まれることによって、結晶欠陥が生成し、加熱時にはC B Nと反応することによって結晶強度が低下する。

取り扱い中のC B N触媒成分の劣化は、乾燥された窒素ガス雰囲気グローブボックス中等の酸素量や水分量が厳密に管理された状態で取り扱うことによって抑制することが出来る。但し、そのままでは触媒表面は反応性が高いため、原料H B Nと混合した場合、原料H B N中の酸化ホウ素や水分等の不純物と反応し、触媒劣化成分を生成する。更に合成装置に装填する際に大気と接触した場合や、合成中に原料H B Nを溶かし込む場合等、触媒成分の劣化が進行すると考えられる。

また特許文献14では、C B N粒子中に炭素を0.02～2.0%含有させるために、C B N合成のための高温高压下において分解して炭素残渣を残す有機物、例えば各種合成樹脂類、油脂類、アルコール類を、原料粉末と混合、原料粉末成形体をそれらの液体または溶液中に浸漬して含浸、或いは原料粉末またはその成形体に蒸着もしくはコーティングする方法が開示されている。特許文献14の実施例の中にC B N合成触媒に有機物を被覆した場合が含まれていないが、本明細書の比較例で後述するように特許文献14の方法では、本発明の方法に比べてC B Nの特性、収率共に劣っている。この原因について詳細は明らかではないが、C B N中への炭素や触媒成分の取り込み量などから、原料H B Nとの混合時や合成中に触媒表面に有機物層が維持されず、炭素源を原料中に均一混合した従来の方法と同じ状態になっているためと推測される。これは有機物で被覆する際に既にC B N合成触媒表面が劣化した状態であり、触媒表面と有機物の間に結合力が生じないためと推測される。

一方で、本発明のC B N合成触媒は触媒表面が劣化していない状態（反応性の高い状態）で有機物を接触させているため、有機物層中の有機物－C B N合成触媒間の反応によって化学結合が生成すると考えられる。その結合の結合力によ

って、原料HBNとの混合から高温高圧のCBN合成中にかけて、触媒表面に有機物層が保たれ、有機物層は触媒表面近傍で保護膜として機能しているため、触媒成分の劣化が抑制されるものと考えられる。

CBN合成触媒と接触させて有機物層を形成させる有機物の種類としては、炭化水素、芳香族、アルコール、エーテル、アミン、アルデヒド、ケトン、カルボン酸、エステル、アミド等の1種類以上を選択して使用できる。アルデヒド、ケトン、カルボン酸等の酸素を含む有機物を用いる場合は、分子量の大きいものの方が好ましく、一般に炭素数が8以上の化合物が好ましい。炭素数が少ないと有機物中の酸素の比率が高くなり、有機物層中の酸素の悪影響が出るためである。そのため、分子中に酸素を含まない化合物、例えば、炭化水素、アミン、アミド等がより好ましい。

有機物層を形成するために必要な有機物量は、触媒の粒度や種類、有機物の種類によって異なるが、触媒に対して好ましくは0.1質量%から50質量%の範囲、より好ましくは1質量%から30%の範囲、更に好ましくは2質量%から20質量%の範囲である。0.1質量%を下回ると触媒表面が充分被覆されずCBNの特性や収率の低下が顕著になる。また50質量%を上回ると、炭素源が多すぎるためCBN結晶中に炭素源が取り込まれることによる特性の低下が顕著になる。

CBN合成触媒表面の有機物層の量の下限については、触媒表面の保護膜的な働きの他に、例えば原料HBNを触媒に溶かし込む際に、原料HBN中の酸化ホウ素等の不純物と反応して触媒の劣化を抑制する働きもあると考えられるため、1質量%以上がより好ましく、2質量%以上が更に好ましい。また、上限については、例えば酸化ホウ素等の不純物量が少ない原料HBNを用いた場合などは炭素源が過剰になる場合も考えられ、その際にCBNの成長を阻害したりCBN結晶中に取り込まれやすくなったりすることが考えられるため、30質量%以下がより好ましく、20質量%以下がより好ましい。

CBN合成触媒の表面に有機物層を形成させる方法としては、表面が劣化していない状態のCBN合成触媒と有機物とを接触させることにより、CBN合成触媒の表面に有機物層を形成させることが出来る。

具体的には、例えばアルカリ金属やアルカリ土類金属の窒化物、ホウ窒化物の場合、合成したCBN合成触媒をグローブボックス中など酸素や水分の濃度が厳密に管理された雰囲気下で所定の粒度まで粉碎し、次いで有機物の蒸気に曝す、或いは有機物の液体や固体と混合する等によって有機物層を形成させる方法が例示できる。一旦CBN合成触媒表面に劣化成分が生成した場合も、純化によって劣化成分を除去すればよく、触媒を水素やアンモニアガスなどの還元雰囲気下で加熱処理した後、有機物と接触させることによって有機物層を形成させる方法が例示できる。

この様にして表面に有機物層を形成させたCBN合成触媒は、有機物層がCBN合成触媒表面の保護膜として作用するため、従来のCBN合成触媒では劣化してしまうような雰囲気でも触媒の劣化が抑制される。例えば大気中で取り扱った場合でも、酸素や水分との反応性が低いため触媒の劣化が抑制される。

次に、以上のようにして有機物層を表面に形成したCBN合成触媒を使用して、HBNをCBNに変換する一例について説明する。

原料であるHBN粉末としては、例えば昭和電工（株）製UHP-1^(TM)グレードなどが例示できる。ついで、HBN粉末100質量部に対してCBN合成触媒を1～50質量部程度の範囲で加え、ロッキングミキサー等で混合する。ついでこの混合物を密度1.5～2.0 g/cm³に成形する。

そして、この成形体を、反応容器（例えば、特開2000-290005号公報の実施例において記載されているような反応容器）内に収納して、CBN合成触媒が溶融し、かつ、CBNが熱力学的に安定な温度・圧力条件で成形体を保持することにより、HBNがCBNに変換される。

なお、CBNが熱力学的に安定である温度・圧力条件は、例えば、O. Fukunaga, Diamond Relat. Mater., 9 (2000), 7-12に示されており、一般的には、約4～6 GPa、約1400～1600℃の範囲内である。また、このような高温高圧下における保持時間は、一般的には約1秒～6時間程度である。

その後、反応容器から合成塊（CBN、HBNおよびCBN合成触媒成分の混合物）を取り出して解砕し、CBNを単離精製する。

単離精製方法としては、例えば特公昭49-27757号公報に開示されている方法を用いることが出来る。即ち、合成塊を例えば5mm以下に解砕した後、これに水酸化ナトリウムと少量の水を加え300℃程度に加熱し、HBNを選択的に溶解させる。これを冷却後、酸で洗浄、水洗後、ろ過することによりCBNを得ることができる。

このようにして得られたCBNは、有機物層を表面に形成したCBN合成触媒を用いて合成されたものであるので、HBNからCBNへの変換収率（CBN収率）が高く、また得られたCBNは結晶面が良く発達し、シャープなエッジを持っている。更に得られたCBNの化学成分を分析すると炭素や触媒成分の取り込み量が従来より少ないため、結晶の強度が高く、加熱時の強度低下が小さくなる。

以上説明したように本発明のCBNは強度が高く、加熱時の強度低下が小さく、更に結晶面の発達し、シャープエッジを有するため、研削用砥粒として、特に高負荷研削のような厳しい加工条件下で使用される砥石用途に好適である。また、CBN合成触媒表面に形成させた有機物層の効果で、有機物層形成後の触媒は大気中などの酸素や水分等との反応性が低く、グローブボックス内などで厳密に取り扱わなければならない従来のCBN合成触媒に比べ格段に取り扱い性が向上した。よって、このようなCBN合成触媒を使用することにより、工業的にCBNを生産するに際して作業や工程の簡略化が可能となり、生産性が向上した。

（実施例）

以下、本発明について実施例を挙げて具体的に説明する。なお、以下に示す実施例により本発明は何ら限定されるものではない。

（実施例1～21）

乾燥した窒素ガスフローのグローブボックス中で振動ミルを用いて、表1に記載の各種触媒を50μm以下に粉砕した。表1に記載の組み合わせ及び比率で、粉砕容器から取り出した触媒粉末と、液体状態の有機物とをロッキングミキサーで混合して、触媒表面に有機物層を形成させた。常温で固体状態の有機物を使用する場合は、混合容器を外部から加熱して、混合中に有機物が液体状態を維持できるようにした。

原料HBN粉（昭和電工製UHP-1^(TM)グレード）10質量部に対してCBN合成触媒を表1の比率で配合・混合し、混合粉体を 1.85 g/cm^3 の成形密度になるように成形した。

そして、この成形体を、反応容器内に収納して、 1450°C 、 5.0 GPa の高温高圧条件で10分間処理した後、合成塊を取り出し、前述の方法によってCBNを分離、回収した。

生成したCBNの原料HBNに対する比率（CBN収率）を表1に示す。このようにして得られたCBN粒子は何れも、（111）面が発達したシャープエッジを持つ粒子が多く観察された。

表1

	CBN 合成触媒	有機物の種類	触媒：有機物の 質量比率	HBNの 質量比率	CBN収率 (%)
実施例1	Li_3N	ヘキサン	1 : 0.01	10	36
実施例2	Li_3N	ヘキサン	1 : 0.05	10	38
実施例3	Li_3N	デカン	1 : 0.05	10	37
実施例4	Li_3N	デカン	1 : 0.1	10	38
実施例5	Li_3N	デカン酸	1 : 0.05	10	36
実施例6	Li_3N	デカン酸	1 : 0.2	10	39
実施例7	Li_3N	オクタデカン	1 : 0.1	10	40
実施例8	Li_3N	オクタデカン	1 : 0.3	10	38
実施例9	Li_3N	オクタデカン酸	1 : 0.1	10	42
実施例10	Li_3N	オクタデカン酸	1 : 0.3	10	39
実施例11	Li_3N	オクタデシルアミン	1 : 0.1	10	39
実施例12	Li_3N	オクタデシルアミン	1 : 0.3	10	36
実施例13	Li_3BN_2	デカン	1 : 0.1	10	41
実施例14	$\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$	デカン酸	1 : 0.05	10	40
実施例15	$\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$	デカン酸	1 : 0.1	10	43
実施例16	$\text{Ba}_3\text{B}_2\text{N}_4$	オクタデカン	1 : 0.1	10	45
実施例17	$\text{Ba}_3\text{B}_2\text{N}_4$	オクタデカン	1 : 0.2	10	43
実施例18	LiCaBN_2	オクタデカン酸	1 : 0.05	10	53
実施例19	LiCaBN_2	オクタデカン酸	1 : 0.1	10	52
実施例20	LiBaBN_2	オクタデシルアミン	1 : 0.15	10	55
実施例21	LiBaBN_2	オクタデシルアミン	1 : 0.5	10	51

（比較例1～3）

表 2 に記載の組み合わせ及び比率で、CBN 合成触媒、有機物をロッキングミキサーを用いて混合する際、混合容器中の雰囲気乾燥窒素から大気に入れ替えた以外は、実施例 1 ～ 21 と同じ方法で触媒を作製し、その触媒を用いて CBN を合成した。

CBN 収率を表 2 に示す。このようにして得られた CBN 粒子は (1 1 1) 面のほかに (1 0 0) 面も発達した粒子が多く観察された。

表 2

	CBN 合成触媒	有機物の種類	触媒：有機物の 質量比率	HBN の 質量比率	CBN 収率 (%)
比較例 1	Li ₃ N	オクタデカン	1 : 0.1	10	30
比較例 2	LiCaBN ₂	オクタデカン酸	1 : 0.1	10	44
比較例 3	LiBaBN ₂	オクタデシルアミン	1 : 0.15	10	45

(比較例 4)

表 3 に記載の組み合わせ及び比率で、CBN 合成触媒、有機物、及び原料 HBN を、グローブボックス中でロッキングミキサーを用いて混合した。混合後は実施例 1 ～ 21 と同じ方法で CBN を合成した。

CBN 収率を表 3 に示す。このようにして得られた CBN 粒子は (1 1 1) 面のほかに (1 0 0) 面も発達した粒子が多く観察された。

表 3

	CBN 合成触媒	有機物の種類	HBN：触媒：有機物の質量比率	CBN 収率 (%)
比較例 4	Ca ₃ B ₂ N ₄	デカン酸	10 : 1 : 0.1	31

(比較例 5 ～ 10)

表 4 に記載の組み合わせ及び比率で、CBN 合成触媒と原料 HBN を、グローブボックス中でロッキングミキサーを用いて混合した。混合後は実施例 1 ～ 21 と同じ方法で CBN を合成した。

CBN 収率を表 4 に示す。このようにして得られた CBN 粒子は (1 1 1) 面のほかに (1 0 0) 面も発達した粒子が多く観察され、形状は丸みを帯びたブロッッキー形状であった。

表 4

	CBN 合成触媒	有機物の種類	HBN：触媒の質量比率	CBN収率 (%)
比較例 5	Li_3N	無し	10 : 1	25
比較例 6	Li_3BN_2	無し	10 : 1	23
比較例 7	$\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$	無し	10 : 1	23
比較例 8	$\text{Ba}_3\text{B}_2\text{N}_4$	無し	10 : 1	26
比較例 9	LiCaBN_2	無し	10 : 1	37
比較例 10	LiBaBN_2	無し	10 : 1	39

(実施例 22～25、比較例 11～18)

表 5 に記載の実施例および比較例の CBN を、JIS B 4130 : 1998 「ダイヤモンド／CBN 工具—ダイヤモンド又は CBN と（砥）粒の粒度」に記載の粒度 140 / 170 に分級した。JIS B 4130 : 1998 に記載の粒度の表示 140 / 170 とは、目開きが $165\ \mu\text{m}$ 、 $116\ \mu\text{m}$ 、 $90\ \mu\text{m}$ 、 $65\ \mu\text{m}$ の 4 枚の電成ふるいを用いた場合、1 枚目の目開き $165\ \mu\text{m}$ の篩を 99.9% 以上通過し、2 枚目の目開き $116\ \mu\text{m}$ の篩上にとどまる量が 11% 未満であり、3 枚目の目開き $90\ \mu\text{m}$ の篩上に 85% 以上とどまり、同じ $90\ \mu\text{m}$ の篩を通過する量が 11% 以下であり、4 枚目の目開き $65\ \mu\text{m}$ の篩を通過する量が 2% 未満であるように、粒度調整されたものである。粒度 140 / 170 に調整された CBN について、CBN の強度の指標の一つとして、砥粒の耐衝撃破砕性の指標であるタフネス値を測定した。

タフネス値は、得られた 140 / 170 の CBN 一定量を、約 1 g の鋼球 1 個と共に容積 2 ml の鉄製のカプセルに入れ、このカプセルを振動数 3000 ± 100 回／分の振動機で 30.0 ± 0.3 秒間振動させ、カプセル内の CBN を鋼球で粉砕した後、粉砕粉を $75\ \mu\text{m}$ の篩網で篩い分けし、篩網上の CBN 残存質量を粉砕粉全体に対する百分率で表すことで求められる。測定結果を表 5 に示す。

更に粒度 140 / 170 の粒を大気中 $1100^\circ\text{C} \times 1$ 時間保持の条件で加熱処理した後、同様にタフネス値を測定し、加熱前のタフネス値からの低下率を算出した。加熱によるタフネス値の低下率を表 5 に示す。また、粒度 140 / 170

の粒について化学分析を行い、CBN中に含まれる触媒成分（触媒中の金属元素）量を調査した。また一部についてはCBN中に含まれる炭素量も調査した。結果を表5に示す。

表 5

	CBN	CBN粒の強度粒の強度		CBN 1 モル中の 触媒成分量 ($\times 10^{-4}$ モル)	CBN中の 炭素量 (質量%)
		加熱前	加熱による 低下率 (%)		
実施例 2 2	実施例 7	7 4	9	5. 3	—
実施例 2 3	実施例 1 5	7 2	1 0	6. 8	0. 0 1
実施例 2 4	実施例 1 9	7 9	7	4. 0	—
実施例 2 5	実施例 2 0	8 1	5	2. 4	—
比較例 1 1	比較例 1	6 5	2 0	1 0. 1	—
比較例 1 2	比較例 2	6 8	1 8	9. 6	—
比較例 1 3	比較例 3	7 0	1 8	1 1. 8	—
比較例 1 4	比較例 4	6 6	2 2	1 2. 4	0. 1 7
比較例 1 5	比較例 5	5 9	3 1	1 6. 9	—
比較例 1 6	比較例 7	5 7	2 9	1 7. 3	0. 0 1
比較例 1 7	比較例 9	6 4	2 6	1 4. 1	—
比較例 1 8	比較例 1 0	6 5	2 8	1 3. 5	—

（実施例 2 6、比較例 1 9）

実施例 2 0 及び比較例 3 の CBN を J I S B 4 1 3 0 : 1 9 9 8 に記載の粒度 1 4 0 / 1 7 0 に分級し、それを用いて砥石セグメントを作製した。CBN、結合剤としてのホウ珪酸系ガラス質結合材、バインダー（フェノール系樹脂）の混合物を調製し、1 5 0 °C で加圧成形後、1 1 0 0 °C（大気雰囲気）で焼成した。使用したバインダーは砥石焼成時に燃焼し気孔となった。配合比率は砥粒率 5 0 体積%、ボンド率 2 0 体積%、バインダー 1 0 体積%で、焼成後の気孔率は 3 0 体積%であった。このようにして得られた砥石セグメントをアルミ製の台金に接着して砥石化した後に、以下の研削条件で研削試験を行った。研削結果を表 6 に示す。

砥石 1 A 1 形、1 5 0 D \times 5 U \times 3 X \times 7 6. 2 H

研削盤 横軸平面研削盤（砥石軸モーター 3. 7 k W）

被削材 S K H - 5 1（H R c = 6 2 ~ 6 4）

被削材面 2 0 0 m m 長 \times 1 0 0 m m 幅

研削方式 湿式平面トラバース研削方式

研削条件 砥石周速度 1800 m/分
 テーブル速度 15 m/分
 クロス送り 5 mm/パス
 切り込み 40 μ m

研削液 cBN専用液（水溶性 50倍希釈）

尚、砥石形状の記号は、JIS B 4131:1998「ダイヤモンド/CBN工具—ダイヤモンド又はCBNホイール」に基づき標記した。本実施例及び比較例で用いた砥石は、台金が円盤状で、砥粒層断面が長方形で、台金最外周に砥粒層が取り付けられているものであり、砥石外径が150 mm ϕ で、砥粒層の幅が5 mmで、砥粒層の厚みが3 mmで、砥石の取り付け部の穴径が76.2 mm ϕ である。

また、被削材の記号は、JIS G 4403「高速度工具鋼鋼材」に基づき表記したものであり、本実施例で用いた被削材は、所定の寸法、硬度に加工した市販の鋼材を用いた。

表 6

	砥粒	研削比	研削動力値
実施例 26	実施例 20	382	1870
比較例 19	比較例 3	276	2250

以上、各実施例におけるCBN収率は同じ触媒を用いた比較例のCBN収率よりも高く、実施例で使用したCBN合成触媒の方がHBNからCBNへの変換能力に優れていた

また、各実施例におけるCBN中への触媒成分の取り込み量は、比較例よりも少なく、また実施例の方がタフネス値が高く、加熱によるタフネス値の低下が小さかった。

さらに、実施例で得られたCBNは、比較例で得られたCBNより、(111)面が発達し、シャープエッジを持っていた。

産業上の利用の可能性

以上説明したように本発明のCBNは、触媒成分の取り込みが従来より少ないCBNであって、本発明のCBN合成触媒を用いることによって合成することができる。本発明のCBNは強度が高く、加熱による強度の低下が小さいCBNであり、また(111)面が良く発達し、シャープエッジを持つCBNであるため、高負荷研削等の厳しい研削条件下で使用する砥石用途に好適である。

また、本発明のCBN合成触媒は、CBN合成触媒の表面に有機物層を形成したものであり、有機物層の効果によってCBN合成触媒の取り扱い時からCBN合成中にかけて触媒の劣化が抑制されるため、CBN収率が高くなり、触媒成分のCBN中への取り込みも減少する。

更に本発明のCBN合成触媒は有機物層を形成した後は、酸素や水分等との反応性が低下するため、従来のCBN合成触媒のように、乾燥窒素などの不活性乾燥ガスを流したグローブボックス内などで取り扱わなくても劣化を防ぐことができるため、CBNを簡便な工程および作業で生産性良く製造することができる

請求の範囲

1. 立方晶窒化ホウ素 1 m o l に含まれる立方晶窒化ホウ素合成触媒成分が 7.5×10^{-4} m o l 以下である立方晶窒化ホウ素。
2. 立方晶窒化ホウ素に含まれる立方晶窒化ホウ素合成触媒成分が、アルカリ金属、アルカリ土類金属のうち少なくとも 1 種類以上を含む請求項 1 に記載の立方晶窒化ホウ素。
3. 立方晶窒化ホウ素に含まれる立方晶窒化ホウ素合成触媒成分が、リチウム、カルシウム、マグネシウム、バリウムのうち少なくとも 1 種類以上を含む請求項 1 または 2 の何れか 1 項に記載の立方晶窒化ホウ素。
4. 立方晶窒化ホウ素に含まれる立方晶窒化ホウ素合成触媒成分が、リチウムまたはカルシウムを含む請求項 1 に記載の立方晶窒化ホウ素。
5. 立方晶窒化ホウ素 1 m o l に含まれる立方晶窒化ホウ素合成触媒成分が 5.0×10^{-4} m o l 以下である請求項 1 から 4 の何れか 1 項に記載の立方晶窒化ホウ素。
6. 立方晶窒化ホウ素 1 m o l に含まれる立方晶窒化ホウ素合成触媒成分が 2.5×10^{-4} m o l 以下である請求項 5 に記載の立方晶窒化ホウ素。
7. 大気中 1100℃で1時間加熱したときのタフネス値の低下が10%以下である請求項 1 から 6 の何れか 1 項に記載の立方晶窒化ホウ素。
8. 有機物層が表面に形成された立方晶窒化ホウ素合成用触媒。
9. 有機物層中の有機物と立方晶窒化ホウ素合成用触媒との化学結合を有する請

求項 8 に記載の立方晶窒化ホウ素合成用触媒。

10. 立方晶窒化ホウ素合成用触媒が、アルカリ金属、アルカリ土類金属、それらの窒化物、それらのホウ窒化物、それらの複合ホウ窒化物からなる群より選択された少なくとも 1 種類以上を含む請求項 8 または 9 に記載の立方晶窒化ホウ素合成用触媒。

11. 立方晶窒化ホウ素合成用触媒が、窒化物又はホウ窒化物である請求項 10 に記載の立方晶窒化ホウ素合成用触媒。

12. 立方晶窒化ホウ素合成用触媒が、窒化リチウム、ホウ窒化リチウム、窒化カルシウム、ホウ窒化カルシウム、窒化バリウム、ホウ窒化バリウム、ホウ窒化リチウムカルシウム、ホウ窒化リチウムバリウムからなる群より選ばれた少なくとも 1 種類を含む請求項 11 に記載の立方晶窒化ホウ素合成用触媒。

13. 立方晶窒化ホウ素合成用触媒が、ホウ窒化リチウムカルシウムまたはホウ窒化リチウムバリウムのうち少なくとも 1 種類を含む請求項 12 に記載の立方晶窒化ホウ素合成用触媒。

14. 立方晶窒化ホウ素合成用触媒がホウ窒化リチウムバリウムである請求項 13 に記載の立方晶窒化ホウ素合成用触媒。

15. 有機物層の有機物が、炭化水素、アルコール、エーテル、アミン、アルデヒド、ケトン、カルボン酸、エステル、アミドからなる群より選ばれた少なくとも 1 種類以上である請求項 8 から 14 の何れか 1 項に記載の立方晶窒化ホウ素合成用触媒。

16. 有機物層の有機物が、炭化水素、アミン、アミドからなる群より選択された少なくとも 1 種類以上である請求項 8 から 15 の何れか 1 項に記載の立方晶窒

化ホウ素合成用触媒。

17. 有機物層の有機物が、アミンである請求項16に記載の立方晶窒化ホウ素合成用触媒。

18. 有機物層の有機物が、オクタデシルアミンである請求項17に記載の立方晶窒化ホウ素合成用触媒。

19. 有機物層の有機物が、アルコール、エーテル、アルデヒド、ケトン、カルボン酸、エステルからなる群より選択された少なくとも1種類以上である請求項8から15の何れか1項に記載の立方晶窒化ホウ素合成用触媒。

20. 有機物層の有機物の炭素数が8以上である請求項19に記載の立方晶窒化ホウ素合成用触媒。

21. 有機物層の有機物が、デカン酸またはオクタデカン酸である請求項20に記載の立方晶窒化ホウ素合成用触媒。

22. 有機物層の有機物が、分子中に酸素を含まない化合物である請求項8から15の何れか1項に記載の立方晶窒化ホウ素合成用触媒。

23. 請求項8から22の何れか1項に記載の立方晶窒化ホウ素合成用触媒を用いて合成される立方晶窒化ホウ素。

24. 請求項8から22の何れか1項に記載の立方晶窒化ホウ素合成用触媒を用いて立方晶窒化ホウ素を合成する立方晶窒化ホウ素の製造方法。

25. 請求項1から7及び23の何れか1項に記載の立方晶窒化ホウ素を用いた研削砥石。

26. 研削砥石の結合材がガラス質のビトリファイドボンドである請求項25に記載の研削砥石。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001058

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01J3/06, 31/26, 37/02, C04B35/58

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01J3/06, 31/26, 37/02, C04B35/58

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

DIALOG (WPI/L)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X <u>Y</u> <u>A</u>	JP 3-45561 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 27 February, 1991 (27.02.91), & US 5340780 A	1-7, 25 <u>26</u> <u>8-24</u>
Y	JP 2000-246647 A (Noritake Co., Ltd.), 12 September, 2000 (12.09.00), (Family: none)	26

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 May, 2004 (18.05.04)Date of mailing of the international search report
01 June, 2004 (01.06.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B01J3/06, 31/26, 37/02, C04B35/58

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B01J3/06, 31/26, 37/02, C04B35/58

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996
日本国公開実用新案公報	1971-2004
日本国登録実用新案公報	1994-2004
日本国実用新案登録公報	1996-2004

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

DIALOG (WPI/L)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y <u>A</u>	JP 3-45561 A (住友電気工業) 1991. 02. 27 &US 5340780 A	1-7, 25 <u>26</u> <u>8-24</u>
Y	JP 2000-246647 A (株式会社ノリタケカンパニー リミテド) 2000. 09. 12 (ファミリーなし)	26

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 05. 2004

国際調査報告の発送日

01. 6. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

豊永 茂弘

4D

8418

電話番号 03-3581-1101 内線 3466